

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-355516

(P2000-355516A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000. 12. 26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

C 4 C 0 8 3

7/02

7/02

A

7/025

7/025

7/06

7/06

7/08

7/08

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-166553

(22)出願日

平成11年6月14日(1999. 6. 14)

(71)出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72)発明者 弓岡 良輔

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社アミノサイエンス研究所内

(72)発明者 石井 博治

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社アミノサイエンス研究所内

(74)代理人 100064687

弁理士 霜越 正夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規化粧品組成物

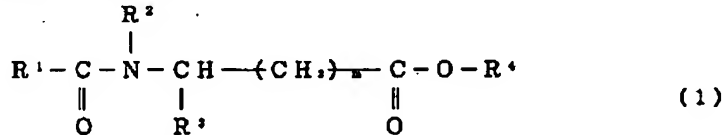
(57)【要約】

【課題】皮膚に対しうるおいを与え、優れた透湿性を持ち、閉塞感を与えない、また毛髪に用いた場合にも乾燥時のうるおいのみならず、洗い流し時のなめらかさの付与といった官能に優れた化粧料を提供すること。

【解決手段】炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル中性アミノ酸のエステルであって、そのアルコール部位を構成する炭化水素基が炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基である、N-長鎖アシル中性アミノ酸エステル(成分A)又は/及び炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル酸性アミノ酸のジエスエルであって、そのアルコール部位を構成する炭化水素基が炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基である、N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエスエル(成分B)並びに湿潤剤(成分C)を有効成分として含有することを特徴とする化粧料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル中性アミノ酸のエステルであって、そのアルコール部位を構成する炭化水素基が炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基である、N-長鎖アシル中性アミノ酸エステル（成分A）又は／及び炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル酸性アミノ酸のジエスエルであ



（式中、R<sup>1</sup> は炭素原子数5～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、R<sup>2</sup> は水素原子又は炭素原子数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を、R<sup>3</sup> は水素原子又は炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を、R<sup>4</sup> は炭素原子数1～10の分岐鎖又は直鎖のアルキル基又はアルケニル基を、そしてmは0～2

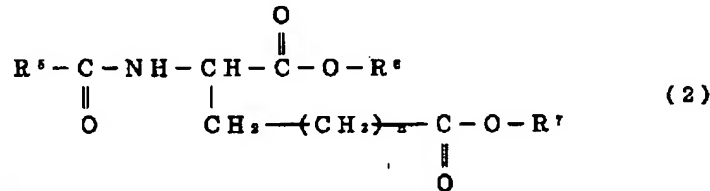
の整数を示す。）  
 【請求項2】N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルが下記一般式（1）で表されるものであることを特徴とする請求項1記載の化粧料組成物。

## 【化1】

の整数を示す。）

【請求項3】N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルが下記一般式（2）で表されるものであることを特徴とする請求項1または2記載の化粧料組成物。

## 【化2】



（式中、R<sup>5</sup> は炭素原子数5～21の分岐鎖又は直鎖のアルキル基又はアルケニル基を、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> はそれぞれ独立に炭素原子数1～10の直鎖又は／及び分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、そしてnは0又は1の整数を示す。）

【請求項4】N-長鎖アシル中性アミノ酸エステルを構成する中性アミノ酸がザルコシン、アラニン、グリシンまたはN-メチル-β-アラニンから選ばれる中性アミノ酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の化粧料組成物。

【請求項5】N-長鎖アシル中性アミノ酸エステルのアルコール部位がイソプロピル基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の化粧料組成物。

【請求項6】N-長鎖アシル中性アミノ酸エステルのアシル基がラウロイル基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の化粧料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規化粧料組成物、更に詳しくはN-長鎖アシル中性アミノ酸エステル又は／及びN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステル並びに湿潤剤を有効成分として含有することを特徴とする化粧料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】化粧料において湿潤剤は、水分を吸収し、皮膚や毛髪にうるおいと柔軟さ、なめらかさを与え、また製品（化粧料）の乾燥を防ぐという目的から用いられている。

【0003】また、化粧料は、通常、感触の改良、成分の結合剤、エモリエント剤、剤型保持といった目的から油性原料が配合されている。従来使用されている油性原料としては、流動パラフィンやミリスチン酸イソプロピル（IPM）、パルミチン酸イソプロピル（IPP）といった脂肪酸エステルが挙げられるが、従来の油性原料では湿潤剤と併用することにより、皮膚にうるおいを与えるといった点では満足できるものの水分の透過性（透湿性）を妨げ、閉塞感を与えてしまい官能面において満足できるとはいえなかった。また、毛髪に用いた場合にも乾燥時のうるおいにおいては満足できるものの、洗い流し時のなめらかさの付与という点においては十分満足できるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前項記載の従来技術の背景下に、本発明の目的は、湿潤剤と油性原料を併用することで皮膚に対しうるおいを与え、優れた透湿性を持ち、閉塞感を与えない、また毛髪に用いた場合にも乾燥時のうるおいのみならず、洗い流し時のなめらかさの付与といった官能に優れた化粧料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、湿潤剤と特定のN-長鎖アシル中性アミノ酸エステル又は／及びN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルとを併用することで前記の問題点が解消されうることを見出し、このような知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル中性アミノ酸のエステルであって、そのアルコール部位を構成する炭化水素基が炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基である、N-長鎖アシル中性アミノ酸エステル（成分A）又は／及び炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアシル基を有するN-長鎖アシル酸性アミノ酸のジエステルであって、そのアルコール部位を構成する炭化水素基が炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和又は分岐鎖の炭化水素基である、N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステル（成分B）並びに湿潤剤（成分C）を有効成分として含有することを特徴とする化粧料組成物に関する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】最初に、本発明に係わるN-長鎖アシル中性アミノ酸エステル（成分A）について詳述する。

【0009】本発明におけるN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルの長鎖アシル基としては、炭素原子数6～22の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のものであり、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂油脂肪酸、硬化牛脂油脂肪酸等から誘導することのできるアシル基を挙げることができる。好ましいアシル基としては、カプロイル基、ラウロイル基、ミリスチル基、パルミトイル基、

ステアロイル基、ベヘノイル基、ココイル基、硬化牛脂油脂肪酸アシル基等が挙げられる。

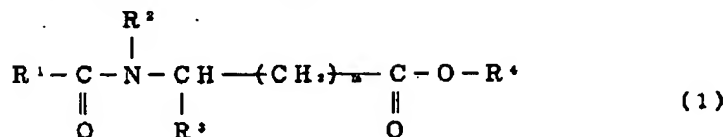
【0010】また、中性アミノ酸部位を構成する中性アミノ酸は、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、スレオニン、プロリン、β-アラニン、アミノ酪酸、ザルコシン、N-メチル-β-アラニン等の中性アミノ酸が挙げられる。好ましくは、グリシン、アラニン、β-アラニン、α-アミノ酪酸、γ-アミノ酪酸、ザルコシン及びN-メチル-β-アラニンであり、特に好ましいのはザルコシン、アラニン、グリシン、N-メチル-β-アラニンである。なお、これらのアミノ酸は、光学活性であれ、ラセミ体であれ、いずれでもよい。

【0011】また、アルコール部位を構成する炭化水素基は、炭素原子数が1～10の分岐鎖又は直鎖のアルキル基又はアルケニル基であるが、アルキル基のものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ト-ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノールなどから誘導することのできる炭化水素基を挙げることができる。また、炭素原子数が1～4の分岐鎖又は直鎖のアルキル基が使用感上の観点からより好ましく、このうち更に好ましいものとして炭素原子数が2～4の分岐鎖又は直鎖のアルキル基が挙げられる。また、使用感に加え加水分解安定性の面から、炭素原子数3～4の分岐鎖のアルキル基が特に好ましく、イソプロピル基、ト-ブチル基、イソブチル基などが挙げられる。このうち、最も好ましいのはイソプロピル基である。

【0012】本発明におけるN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルの好ましい例を一般式で示すと、下記一般式（1）で表されるものを挙げることができる。

## 【0013】

## 【化3】



【0014】（式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数5～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、R<sup>2</sup>は炭素原子又は炭素原子数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を、R<sup>3</sup>は炭素原子又は炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を、R<sup>4</sup>は炭素原子数1～10の分岐鎖又は直鎖のアルキル基又はアルケニル基を、そしてmは0～2の整数を示す。）

【0015】一般式（1）中、アシル基（R<sup>1</sup>-CO-）及びアルコール部位を構成する炭化水素基のR<sup>4</sup>として好ましいものは前述した通りである。また、アミノ

酸部位として好ましいものも前述した通りである。

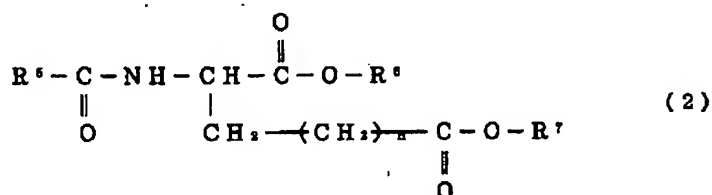
【0016】本発明におけるN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルは、例えば、N-長鎖アシル中性アミノ酸とアルコールとを常圧又は減圧下で加熱脱水縮合エステル化することにより得ることができる。また、トルエンなどの溶媒を用いた共沸脱水縮合反応やエステル交換反応によることもできる。このようなN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルの合成に使用するN-長鎖アシル中性アミノ酸やアルコールは、必ずしも単一化合物である必要はなく、アシル基や中性アミノ酸の種類の異なるN-長

鎖アシル中性アミノ酸の混合物であってもよく、鎖長等の異なるアルコールの混合物であってもよい。

【0017】因みに、N-長鎖アシル中性アミノ酸は、例えば塩基性触媒下に長鎖脂肪酸ハライドとアミノ酸を反応させるいわゆるショッテン・パウマン反応（特公昭51-38681など参照）等の公知の方法により製造することができる。

【0018】次に、N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステル（成分B）について詳述する。

【0019】本発明におけるN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルの長鎖アシル基は、上に説明したN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルの長鎖アシル基と同じであり、好ましいアシル基も同じである。



【0024】（式中、R<sup>5</sup>は炭素原子数5～21の分岐鎖又は直鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ独立に炭素原子数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、そしてnは0又は1の整数を示す。）

【0025】本発明におけるN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルは、例えば、N-長鎖アシル酸性アミノ酸とアルコールとを常圧又は減圧下で加熱脱水縮合エステル化することにより得ることができる。また、トルエンなどを溶媒として用いた共沸脱水縮合反応やエステル交換反応によることもできる。このようなN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルの合成に使用するN-長鎖アシル酸性アミノ酸やアルコールは、必ずしも単一化合物である必要はなく、アシル基や酸性アミノ酸の種類の異なるN-長鎖アシル酸性アミノ酸の混合物であってもよく、鎖長等の異なるアルコールの混合物であってもよい。

【0026】因みに、N-長鎖アシル酸性アミノ酸は、例えば塩基性触媒下に長鎖脂肪酸ハライドとアミノ酸を反応させるいわゆるショッテン・パウマン反応（特公昭46-8685、特公昭48-35058、特公昭51-38681号公報など参照）等の公知の方法により製造することができる。

【0027】これらのN-長鎖アシル中性アミノ酸エステル（成分A）、N-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステル（成分B）は、皮膚や粘膜に対する刺激性が低く、皮膚に塗布した場合にも、透湿性が高く閉塞感を与えない。また、皮膚へののびのよさ、なじみのよさ、なめらかさといった使用感、毛髪に用いた場合にも乾燥時のうるおい、洗い流し時のなめらかさ等官能的にも優れることから特に化粧品用の油性原料として用いるのに優れた

【0020】また、酸性アミノ酸部位を構成する酸性アミノ酸は、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられる。特に好ましいのはグルタミン酸である。なお、これらのアミノ酸は、光学活性体でもラセミ体でもいずれでもいい。

【0021】アルコール部位は、先に説明したN-長鎖アシル中性アミノ酸エステルの長鎖アシル基と同じであり、好ましいものも同じである。

【0022】本発明におけるN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルの好ましい例を一般式で示すと、下記一般式（2）で表されるものを挙げることができる。

【0023】

【化4】

ものである。特に、N-長鎖アシル中性アミノ酸エステルは、油性原料に特有の不快感、べたつき感がなく、さっぱりあるいはさらさらした軽い感触に優れており、化粧品に用いる上でN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジエステルよりも好ましい。

【0028】次に、湿潤剤（成分C）について説明する。

【0029】湿潤剤は、大気中から水分を吸収し、皮膚にうるおいと柔軟さとなめらかさを与え、また製品の乾燥を防ぐという目的から用いられ、例としては多価アルコール、角質中に存在するNMF（Natural Moisturizing Factor：自然保湿因子）とよばれる親水性物質、糖類、多糖類また多糖類誘導体、ポリアミノ酸及びその誘導体、ペタイン等のアミノ酸誘導体等が挙げられる。湿潤剤は化粧品成分の中で前述したような重要な機能を果たすが、そのほかに静菌作用や香料保留剤として用いる場合もある。

【0030】以下に前述した湿潤剤（成分C）を具体的に例示する。

【0031】多価アルコールの例としては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、イソプレングリコール、ポリエチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、エリスリトール等が挙げられる。

【0032】NMFとしては、プロリン、グリシン、アラニン、セリン、スレオニン、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ロイシン、イソロイシン、バリンなどのアミノ酸類、ピロリドンカルボン酸、ピロリドンカルボン酸塩、乳酸、乳酸塩、尿素、グルコサミン、ク

レアチン、クエン酸塩等が挙げられる。

【0033】糖類、多糖類及び多糖類誘導体としては、スクロース、ラクトース、トレハロース、天然オリゴ糖、ヒアルロン酸、そのナトリウム塩、コンドロイチン硫酸等が挙げられる。

【0034】ポリアミノ酸、その誘導体、その他、アミノ酸誘導体としてはポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸を含むポリアミノ酸及びその塩、大豆蛋白分解物、デオキシリボ核酸、グリシンペタイン、キチン、キトサン、脱アセチル化キチン等が挙げられる。

【0035】本発明の新規化粧料組成物には、上に説明した成分A及び／又は成分B並びに成分Cに加えて、本発明の効果を阻害しない範囲で、通常使用される各種添加物を任意の成分として添加することができる。例としては、界面活性剤、シリコーン化合物、高分子物質（高分子化合物）、アルコール類、紫外線吸収剤、色素、顔料、ビタミン、酸化防止剤、金属イオン封鎖剤、防腐剤、殺菌剤、抗炎症剤、pH調整剤、パール化剤、核酸、酵素、天然抽出物等の化粧品原料基準、化粧品種別配合成分規格、医薬部原料規格、日本薬局方、食品添加物公定書記載の原料等が挙げられる。

【0036】界面活性剤の例としては、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルカルボン酸塩、アルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸及びその誘導体の塩、N-アシルザルコシン及びその誘導体の塩、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、高級脂肪酸塩、N-アシルグリシン塩、N-アシルアラニン塩等のアニオン界面活性剤；カルボベタイン型両性界面活性剤、スルホベタイン型両性界面活性剤、ヒドロキシスルホベタイン型両性界面活性剤、アミドスルホベタイン型両性界面活性剤、ホスホベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤、レシチン誘導体等の両性界面活性剤；プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンステロール及びその誘導体、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン及びその誘導体、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、

ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アルコールアミド、シュガーエステル類、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油ピログルタミン酸エステル、ポリオキシエチレングリセリルピログルタミン酸エステル等のノニオン界面活性剤；4級アンモニウム塩、アミドアミン類、N-アシルアルギニンエステル塩、N-[3-アルキルオキシ-2-ヒドロキシプロピル]-L-アルギニン塩等のカチオン界面活性剤が挙げられる。なお、アニオン界面活性剤の塩としてはナトリウム、マグネシウム、カリウム、アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン塩等が挙げられ、これら各種の界面活性剤を添加することができる。

【0037】シリコーン化合物の例としては、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体及びポリ（オキシエチレン、オキシプロピレン）・メチルポリシロキサン共重合体等のエーテル変性シリコーン、ステアロキシメチルポリシロキサン、ステアロキシトリメチルシラン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、オクタメチルポリシロキサン、デカメチルポリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルシクロポリシロキサン及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状シリコーン；メチルフェニルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体等のアミノ変性シリコーン、シラノール変性ポリシロキサン、アルコキシ変性ポリシロキサン、脂肪酸変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、アルコキシ変性ポリシロキサンパーフルオロポリエーテル、ポリ酢酸ビニルジメチルポリシロキサン、及びこれらの1種又は2種以上を乳化したシリコーンエマルジョン等が挙げられる。

【0038】高分子物質（高分子化合物）の例としては、グアーガム、ローカストビンガム、クインスシード、カラギーナン、ガラクトン、アラビアガム、トラガcantガム、ペクチン、マンナン、デンプン、アルラン等の植物系多糖類高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、ヒアルロン酸等の微生物由来の多糖類系、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系の蛋白類系、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシルメチルセルロース及びその塩、メチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、可溶性デンプン、カルボキシルデンプン、メチルデンプン等のデンプン誘導体、アルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸塩

等のアルギン酸誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合体、酢酸ビニル・クロトン酸共重合体、ビニルメチルエーテル・マレイン酸エチル共重合体、ビニルメチルエーテル・マレイン酸ブチル共重合体、クロトン酸・酢酸ビニル・ネオデカン酸ビニル共重合体、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン・マレイン酸ナトリウム共重合体、N-メチルピロリドン、ビニルピロリドン・N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体ジエチル硫酸塩、ビニルイミダゾリウムメトクロライド・ビニルピロリドン共重合体、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・スチレン共重合体、ビニルピロリドン・ヘキサデセン共重合体、スチレン・ビニルピロリドン共重合体、エイコセン・ビニルピロリドン共重合体、カルボキシビニルポリマー等のビニル系誘導体、アクリル酸アルキル共重合体、ポリアクリル酸及びその塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン等）、ポリアクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル共重合体、アクリル酸アミド・スチレン共重合体、アクリル酸アルキル・スチレン共重合体、アクリル酸オクチルアミド・アクリル酸エステル共重合体及びその塩、アクリル酸オクチルアミド・アクリル酸ヒドロキシプロピル・メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体、アクリル樹脂アルカノールアミン、アクリル酸ヒドロキシエチル・アクリル酸メトキシエチル共重合体、アクリル酸アルキルエステル・メタクリル酸アルキルエステル・ジアセトン・アセトンアクリルアミド・メタクリル酸共重合体、塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体等のアクリル酸系誘導体、メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール共重合体、メタクリロイルエチルジメチルベタイン・塩化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル共重合体、カルボキシメチルデキストラン及びその塩；塩化O-〔2-ヒドロキシ-3-（トリメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース、塩化O-〔2-ヒドロキシ-3-（ラウリルジメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース等のカチオン化セルロース；塩化O-〔2-ヒドロキシ-3-（トリメチルアンモニオ）プロピル〕グァーガム等のカチオン化グァーガム、エポキシ樹脂イソステアリン酸エステル、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール・エピクロルヒドリン・ヤシ油アルキルアミン・ジプロピレントリアミン縮合物、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。

【0039】アルコールの例としては、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール、オレイ

ルアルコール、ミリスチルアルコール等の高級アルコール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール等が挙げられる。

【0040】紫外線吸収剤の例としては、ベンゾフェノンフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、メトキシ桂皮酸誘導体、サルチル酸誘導体、ウロカニン酸及びその誘導体、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンズイルメタン、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、アントラニル酸メチル等が挙げられる。

【0041】色素の例としては、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、青色404号、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号、青色1号等の色素が挙げられる。

【0042】顔料の例としては、β-カロチン、カルサミン、コチニール等の天然色素、マイカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水ケイ酸、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、群青、紺青、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、雲母チタン、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ホトクロミック顔料、合成、フッ素金雲母、鉄含有合成フッ素金雲母、微粒子複合粉体等の無機顔料が挙げられる。

【0043】ビタミン類の例としては、栄養剤として用いられるビタミンA、B1、B2、B6及びその誘導体、美白剤としても用いられるビタミンC、及びその誘導体、血管拡張剤として用いられるビタミンE及びその誘導体等が挙げられる。

【0044】酸化防止剤の例としては、トコフェノール類、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）等が挙げられる。

【0045】金属イオン封鎖剤の例としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）ナトリウム塩、リン酸、クエン酸、コハク酸、グルコン酸、ポリリン酸、メタリン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0046】防腐剤の例としては、パラベン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体等が挙げられる。

【0047】殺菌剤の例としては、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、ハロカルバン、2, 4, 4-トリクロロ-2-ヒドロキシフェノール、トリクロサン等が挙げられる。

【0048】抗炎症剤としては、β-グリチルレチン酸、グリチルリチン酸誘導体、アラントイン、アズレン、ε-アミノカプロン酸、ヒドロコルチゾン、ヒノキチオール等が挙げられる。

【0049】その他、美白用薬剤としてアルブチン、コウジ酸、育毛性薬剤としてセンブリエキス、セファランチン、アーオリザノール、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、ニコチン酸ベンジルエステル、女性ホルモン剤として、エストラジオール、エチニルエストラジオール、毛根賦活剤としてパントテン酸及びその誘導体、プラセンタエキス、アラントイン、感光素301等が挙げられる。

【0050】また、肌荒れ防止用薬剤として、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、アラントインヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、スルホ石炭酸亜鉛、タンニン酸、清涼化剤としてメントール、カンフル等が挙げられる。

【0051】更に、抗ヒスタミン剤として塩酸ジフェンヒドラミン、マレイン酸クロルフェラミン、角質剥離・溶解剤として、イオウ、サルチル酸、レゾルシン等がある。

【0052】天然物由来の薬剤としてハマメリス、オドリコ草、白樺、ダイオウ、甘草、黄連、シコン、西洋ノコギリ草、アロエ、カミツレ、ユーカリ油などの精製油、ニンジンエキス、アロエ、シコン、リリー、ヘチマ、マロニエ、オオバク、ベニハナ等が挙げられる。

【0053】その他、加水分解蛋白コラーゲン、加水分解シルク等の加水分解蛋白、吸血性昆虫（蚊、シラミ、ノミ、ダニ等）の忌避成分として、ジメチルフタレート、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ビスブチレンテトラヒドロフルフラール、N, N-ジエチル- $\alpha$ -トールアミド等が挙げられる。

【0054】上に説明した種々の成分を配合して本発明の化粧品を作成するには、成分A及び／又は成分B並びに成分Cを必須成分として使用することを除いては特別の制限はなく、従来公知の常法に準ずることができる。

【0055】本発明における成分A及び／又は成分Bの配合量は、目的とする製品によって適宜決定され、特に限定されないが、好ましくは0.01～50重量%であり、さらに好ましくは0.1～20重量%である。0.01重量%未満では本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

【0056】本発明の成分Cの配合量は、目的とする製品によって適宜決定され、特に制限されないが、好ましくは0.01～50重量%であり、さらに好ましくは0.1～20重量%である。0.01重量%未満では、皮膚に対するうるおいの付与が十分でなく、また閉塞感を与えてしまい、毛髪に用いた場合にも乾燥時のうるおい、洗い流し時のなめらかさの付与において十分な性能が発揮されない場合がある。

【0057】本発明の化粧品組成物は、その剤型には特別の制限がなく、乳化系、溶液系、可溶化系、粉末分散

系、水-油二層系、水-油-粉末三層系等、どのような剤型であっても構わない。

【0058】本発明の化粧品組成物は、その用途にも特別の制限がなく、洗顔料、メイク落とし、クレンジングフォーム、クレンジングクリーム、化粧水、乳液、マッサージクリーム、コールドクリーム、モイスチャークリーム、モイスチャージェル、エモリエントローション、美容液、パック、アフターシェイビングローション、白粉、ファンデーション、口紅、頬紅、眉墨、マスカラ、シャンプー、リンス、育毛剤、トリートメント、ヘアコンディショナー、チック、ヘアリキッド、セットローション、パーマネントウェーブ液、ヘアクリーム、ヘアローション、ヘアムース、パーマ液、染毛剤、ヘアカラー、ヘアマニキュア、石鹸、ボディシャンプー、日焼け止めクリーム、日焼け止めオイル、ハンドソープ、デオドラントスプレー、バスオイル、制汗剤、外用医薬組成物等、各種化粧品及び皮膚外用剤に用いることができる。

【0059】

【実施例】以下、比較例及び実施例により本発明を更に説明する。

【0060】比較例1～3及び実施例1～4（スキนครリーム）：後記第1表に示す組成（成分重量%表示、総量100%）のスキนครリームを常法により調製し、専門パネラー10名にこれらスキนครリームを使用させ、（a）皮膚上でのうるおい、および（b）皮膚に対する閉塞感について官能評価を行った。その結果も、同表に併せて記載する。

【0061】官能評価は、比較例1を標準品とし、下に示す基準による平均値を算出した。平均値が5.0～3.5の場合を非常に良好（◎）、3.5～2.5の場合を普通（○）、そして2.5～1.0の場合を不良（△）、と判定した。

【0062】＜評価基準＞

（a）皮膚上でのうるおい

5：標準品よりうるおいがある

4：標準品よりややうるおいがある

3：標準品と同等

2：標準品よりややうるおいがない

1：標準品よりうるおいがない

【0063】（b）皮膚に対する閉塞感

5：標準品より閉塞感がない

4：標準品よりやや閉塞感がない

3：標準品と同等

2：標準品よりやや閉塞感がある

1：標準品より閉塞感がある

【0064】

【表1】

第1表：クリーム

成分	比較例			実施例			
	1(標準品)	2	3	1	2	3	4
成分A又はB				10.0			6.0
N-ラウロイルサルコシンイソプロピル							
N-硬脂化牛脂脂肪酸アシルサルコシンオクテチル						6.0	
N-ステアロイル-N-メチル-β-アラニンオクテチル					6.0		
N-ラウロイル-α-アラニン-2-エチルヘキシル							
N-ヤシ油脂肪酸アシル-β-アラニン-2-エチルヘキシル							4.0
N-ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸ジオクテチル						4.0	
N-ミリスチン酸アシルグルタミン酸ジエチル					4.0		
N-硬脂化牛脂アシルアスパラギン酸ジ-2-エチルヘキシル							
成分C							
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリアスパラギン酸ナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ムコ多糖	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
その他成分							
流動パラフィン	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
オリーブオイル		10.0					
オクタノール			5.0				
ミリスチン酸イソプロピル			5.0				
ワセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
セタノール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
モノステアリン酸グリセリル	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレンソルビタンモノグリセリンエステル (20 E. O.)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ブチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(a) 皮膚上でのうるおい	-	◎	○	◎	◎	○	◎
(b) 皮膚に対する閉塞感	-	△	○	◎	○	○	○

【0065】比較例4～6及び実施例5～8（リンズ）：後記第2表に示す組成（成分重量％表示、総量100％）のリンズを常法により調製し、専門パネラー10名に毛髪を市販のシャンプーで洗浄後、これらのリンズを使用させ、(a)乾燥時のうるおい、および(b)洗い流しのなめらかさについて官能評価を行った。その結果も、同表に併せて記載する。

【0066】官能評価は、比較例4を標準品とし、下に示す基準による平均値を算出した。平均値が5.0～3.5の場合を非常に良好(◎)、3.5～2.5の場合を普通(○)、そして2.5～1.0の場合を不良(△)、と判定した。

【0067】(a)乾燥時のうるおい

5：標準品よりうるおいがある

4：標準品よりややうるおいがある

3：標準品と同等

2：標準品よりややうるおいがない

1：標準品よりうるおいがない

【0068】(b)洗い流し時のなめらかさ

5：標準品よりなめらかさがある

4：標準品よりややなめらかさがある

3：標準品と同等

2：標準品よりややなめらかさがない

1：標準品よりなめらかさがない

【0069】

【表2】



第2表：リン

成分	比較例			実施例			
	4 (標準品)	5	6	5	6	7	8
成分A及びB							
N-パルミトイル- $\beta$ -アラニンイソプロピル				3.0			
N-ラウロイル-N-メチル- $\beta$ -アラニンオクチル					2.0		
N-ラウロイル- $\gamma$ -アミノ酪酸-2-エチルヘキシル						2.0	
N-ヤシ油脂肪酸アシル-ロイシンオクチル							2.0
N-パルミトイルアシルグルタミン酸ジイソプロピル						1.0	
N-ラウロイルグルタミン酸ジオクチル							1.0
N-ラウロイルアスパラギン酸ジ-2-エチルヘキシル					1.0		
成分C							
2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ソルビトール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
セリン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
プロリン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
その他の成分							
流動パラフィン	3.0						
ミリスチン酸イソプロピル		3.0					
パルミチン酸イソプロピル			3.0				
塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
塩化ステアリルトリメチルベンジルアンモニウム	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
(a) 乾燥時に毛髪に対するうるおい	—	○	◎	◎	◎	◎	◎
(b) 洗い流し時の毛髪に対するなめらかさ	—	△	△	○	○	◎	○

【0070】実施例9～32：下記第3表から第9表  
に、乳液、ヘアトリートメント、ボディシャンプー、口  
紅、ネイルトリートメント、育毛剤、およびクレンジン

グクリームの配合例を示す。

【0071】

【表3】

第3表：乳

成分	実施例				
	9	10	11	12	13
成分A又は成分B					
N-ラウロイルサルコシンイソプロピル					5.0
N-オクタノイルサルコシンイソプロピル				3.0	
N-ラウロイル-N-メチル- $\beta$ -アラニンイソプロピル			3.0		
N-ラウロイル- $\alpha$ -アラニン-2-エチルヘキシル		3.0			
N-ヤシ油脂肪酸アシル- $\alpha$ -アラニン-2-エチルヘキシル	3.0				
N-ヤシ油脂肪酸アシルグルタミン酸ジイソプロピル				2.0	
N-ラウロイルグルタミン酸ジエチル			2.0		
N-ラウロイルアスパラギン酸ジ-2-エチルヘキシル	2.0	2.0			
成分C					
ジグリセリン	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
ソルビトール			2.0		
尿素				2.0	
ポリグルタミン酸ナトリウム					2.0
その他の成分					
流動パラフィン	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
プロピレングリコールモノステアレート	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベヘニルアルコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
グリセリンモノステアレート	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
POE (10) モノステアレート	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
パラオキシ安息香酸ブチル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カルボキシビニルポリマー (1%水溶液)	30	30	30	30	30
パラオキシ安息香酸メチル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余

(pHを6.0に調整)

【0072】

【表4】

第4表：ヘアトリートメント

成分	実施例				
	14	15	16	17	18
成分A又はB					
N-ラウロイルサルコシンイソプロピル	5.0				
N-ラウロイルサルコシンエチル					5.0
N-ココイルサルコシンイソプロピル		2.0		3.0	
N-ラウロイルグリシンイソプロピル		2.0			
N-ヤシ脂肪酸アシル-グリシン-2-エチルヘキシル		1.0			
N-オクタノイル- $\alpha$ -アラニン-7-エチル			2.0		
N-ラウロイル-N-バリン-イソプロピル			1.0		
N-ラウロイルグルタミン酸ジイソプロピル				2.0	
N-ミリスチルグルタミン酸ジイソプロピル			2.0		
成分C					
グリセリン	10.0	8.0	8.0	8.0	
プロピレングリコール		2.0			8.0
ソルビトール			2.0		
乳酸ナトリウム				2.0	
2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム					2.0
その他の成分					
イソステアリン酸オクチル	36.9	36.9	36.9	36.9	36.9
トリオクタン酸グリセリル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
イソステアリン酸アルコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
デトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット(E.O.40)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(E.O.40)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(E.O.60)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
塩化ステアリン酸トリメチルアンモニウム(50wt% EtO)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
フチルパラベン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリオキシエチレンメチルグルコシド(E.O.10)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
精製水	残余	残余	残余	残余	残余

【0073】

【表5】

第5表：ボディシャンプー

成分	実施例		
	19	20	21
成分A又はB			
N-ミリスチル-N-メチル- $\beta$ -アラニンイソプロピル	3.0		
N-ラウロイル- $\alpha$ -アラニンイソプロピル		2.0	2.0
N-ラウロイルグルタミン酸ジ7-エチル		1.0	
N-硬化生脂肪酸アシルグルタミン酸ジイソプロピル			1.0
成分C			
1,3-ブチレングリコール	1.5		
2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム		1.5	
ヒアルロン酸ナトリウム			1.5
その他の成分			
アクリル酸・メタアクリル酸アルキル(C10-30)共重合体	1.1	1.1	1.1
トリエタノールアミン	1.5	1.5	1.5
エデト酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05
ポリオキシエチレンラウロイルスルホコハク酸ジナトリウム	13.0	13.0	13.0
スルホコハク酸ジメチルシロキサン共重合体ジナトリウム	5.0	5.0	5.0
POE(20)モノラウリン酸ソルビタン	1.5	1.5	1.5
N-ヤシ脂肪酸アシル-N'-カルボキシメトキシエチル-N-カルボキシエチルエチレンジアミンナトリウム	3.0	3.0	3.0
POE(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(30%水溶液)	14.0	14.0	14.0
香料	適量	適量	適量

【0074】

【表6】

第6表：口紅

成分	実施例				
	22	23	24	25	26
成分A又はB					
N-ミリスチル-N-メチル-D-アラニンイソプロピル	2.8				
N-ラウロイル- $\alpha$ -アラニンイソプロピル		1.8			
N-ヤシ油脂肪酸デシル- $\alpha$ -アラニン-2-エチルヘキシル			1.8		
N-ラウロイル-ロイシン-イソプロピル				1.8	
N-ラウロイル-イソロイシン-イソプロピル					1.8
N-ラウロイルグルタミン酸ジ-2-エチルヘキシル		1.0			
N-ラウロイルグルタミン酸ジブチル			1.0		
N-ラウロイルグルタミン酸ジ-ブチル				1.0	
N-硬化牛脂脂肪酸デシルグルタミン酸ジイソプロピル					1.0
成分C					
グリセリン	3.0	2.0	2.0		
乳酸ナトリウム		1.0		2.0	2.0
2-ヒドロキシ-5-カルボン酸ナトリウム			1.0		
ヒアルロン酸ナトリウム				1.0	1.0
その他の成分					
色素	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
二酸化チタン	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
N-ラウロイルリジン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
セレン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
キャンデリラロウ	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
カルナウバロウ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ヒマシ油	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
イソステアリン酸ジグリセライド	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
イオン交換水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0075】

【表7】

第7表：ネールトリートメント

成分	実施例	
	27	28
成分A又はB		
N-ラウロイルサルコシンイソプロピル	3.0	
N-ラウロイルグリシンイソプロピル		3.0
N-ラウロイルアスパラギン酸ジイソプロピル		2.0
N-ラウロイルアスパラギン酸ジ-2-エチルヘキシル	2.0	
成分C		
1, 3-ブチレングリコール	5.0	
ポリエチレングリコール		5.0
その他の成分		
ステアリン酸	2.0	2.0
ミクロクリスタリンワックス	3.0	3.0
ワセリン	7.0	7.0
水添ラノリン	2.0	2.0
流動パラフィン	17.0	17.0
ポリオキシエチレン (5) オレイン酸エステル	2.0	2.0
トリエタノールアミン	1.0	1.0
粘土鉱物	0.3	0.3
精製水	55.7	55.7
防腐剤	適量	適量
香料	適量	適量

【0076】

【表8】

第8表：育毛剤

成分	実施例	
	29	30
成分A又はB		
N-ヤシ油脂脂肪酸アシルグリシンイソプロピル		2.0
N-ラウロイルサルコシンエチル	2.0	
成分C		
ポリエチレングリコール	2.0	
グリセリン		2.0
その他の成分		
エチルアルコール	58.0	58.0
ヒノキチオール	適量	適量
センプリエキス	適量	適量
ビタミンB6	適量	適量
ビタミンE誘導体	適量	適量
香料	適量	適量
香料可溶化剤	適量	適量
精製水	残余	残余

【0077】

【表9】

第9表：クレンジングクリーム

成分	実施例	
	31	32
成分A又はB		
N-ミリストイル-N-メチル- $\beta$ -アラニン イソプロピル	2.0	
N-ラウロイル-イソロイシン-イソプロピル		1.0
N-ミリストイルアスパラギン酸イソプロピル		1.0
成分C		
グリセリン	10.0	10.0
PEG400	15.0	15.0
ジプロピレングリコール	10.0	10.0
その他の成分		
N-アシルグルタミン酸ナトリウム	20.0	20.0
アシルメチルタウリン	5.0	5.0
POE・POPブロックポリマー	5.0	5.0
POE(15)オレインアルコールエーテル	3.0	3.0
ラノリン誘導体	2.0	2.0
防腐剤	適量	適量
キレート剤	適量	適量
香料	適量	適量
色素	適量	適量
精製水	30.0	30.0

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、皮膚に対するおいを与え、透湿性が高く、閉塞感を与えることのない、また

毛髪においても乾燥時のうるおいのみならず、洗い流し時のなめらかさの付与という点にも優れた化粧料を容易に提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/48  
7/50

識別記号

FI

A61K 7/48  
7/50

テームド（参考）

(72)発明者 小山 匡子

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
素株式会社アミノサイエンス研究所内

Fターム(参考) 4C083 AA112 AA122 AB032 AB242  
AB442 AC012 AC022 AC072  
AC122 AC132 AC182 AC242  
AC302 AC352 AC392 AC402  
AC422 AC432 AC442 AC482  
AC532 AC582 AC612 AC661  
AC662 AC682 AC692 AC782  
AC792 AD042 AD052 AD092  
AD112 AD162 AD202 AD312  
AD332 AD512 AD552 AD632  
AD662 CC01 CC05 CC13  
CC23 CC28 CC33 CC37 CC39  
DD31 EE06 EE12 EE22 EE28